

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Gérard POULIN BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: SP 23656 FG OA04133	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET UNE DISPERSION DE PARTICULES SOLIDES D'UN POLYMERE ETHYLENIQUE GREFFE	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom		L'OREAL	
Rue		14, rue Royale	
Code postal et ville		75008 PARIS	
Pays		France	
Nationalité		France	
Forme juridique		Société anonyme	
5A MANDATAIRE			
Identifiant		0.0	
Nom		POULIN	
Prénom		Gérard	
Qualité		CPI: 99 0200, Pas de pouvoir	
Cabinet ou Société		BREVALEX	
Rue		3, rue du Docteur Lancereaux	
Code postal et ville		75008 PARIS	
N° de téléphone		01 53 83 94 00	
N° de télécopie		01 45 63 83 33	
Courrier électronique		brevets.patents@brevalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	90 D 69, R 20, AB 1
Dessins		dessins.pdf	1 page 1, figures 1
Désignation d'inventeurs			

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		714		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	50.00	750.00
Total à acquitter	EURO			1 070.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

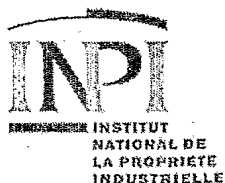
Signé par

Signataire: FR, Brevalex, G. Poulin

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	19 mars 2004	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0450556	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	SP 23656 FG OA04133	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	L'OREAL
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET UNE DISPERSION DE PARTICULES SOLIDES D'UN POLYMERE ETHYLENIQUE GREFFE

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	G. Poulin
Date et heure de réception électronique:	19 mars 2004 15:57:11
Empreinte officielle du dépôt	70:EA:12:F0:1E:AB:B9:07:A8:1A:A1:04:CF:19:4E:DB:45:63:55:BB

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersburg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIÉTÉ Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET
UNE DISPERSION DE PARTICULES SOLIDES D'UN POLYMERE
ETHYLENIQUE GREFFE

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à une composition cosmétique, notamment une composition antirides, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage, de 0,1% à 20% en poids d'un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition et une dispersion d'un polymère éthylénique particulier apte à engendrer une rémanence de l'effet tenseur engendré par l'agent tenseur.

La présente invention a trait à l'utilisation d'une dispersion d'un polymère éthylénique particulier pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur.

La présente invention a également trait à l'utilisation d'une dispersion d'un polymère éthylénique particulier dans une composition comprenant en tant qu'agent tenseur une dispersion colloïdale de particules inorganiques pour prévenir le blanchiment de la peau.

Enfin, la présente invention a trait à un procédé de traitement d'une peau ridée en appliquant sur ladite peau une composition telle que définie ci-dessus.

Le domaine général de l'invention est donc celui du vieillissement de la peau.

Au cours du vieillissement de la peau, il apparaît différents signes se traduisant notamment par une modification de la structure et des fonctions cutanées. L'un de ces principaux signes est
5 l'apparition de ridules et de rides profondes dont l'importance et le nombre croissent avec l'âge. Le microrelief de la peau devient moins régulier et présente un caractère anisotrope.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

10 Il est courant de traiter ces signes de vieillissement par des compositions cosmétiques contenant des actifs susceptibles de lutter contre le vieillissement, tels que des α -hydroxyacides, des β -hydroxyacides et des rétinoïdes. Ces actifs agissent
15 notamment sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Cependant, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps
20 d'application, à savoir un temps pouvant aller de quelques jours à plusieurs semaines.

Or, les besoins actuels tendent de plus en plus vers l'obtention de compositions permettant d'obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un
25 lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue. De telles compositions sont des compositions comprenant des agents tenseurs. On précise que, par « agent tenseur » on entend des composés susceptibles d'avoir un effet
30 tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et y faire

diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides et les ridules.

Ces agents tenseurs peuvent être notamment des polymères d'origine naturelle ou synthétique en dispersion aqueuse, capables de former un film provoquant la rétraction du *stratum corneum*, c'est-à-dire la couche cornée superficielle de l'épiderme. L'utilisation cosmétique ou dermatologique de tels systèmes polymériques pour atténuer les effets du vieillissement de la peau est décrite dans la demande de brevet FR-A-2,758,083 [1].

L'utilisation de ces systèmes polymériques tenseurs engendre cependant parfois une impression d'inconfort chez certains utilisateurs, notamment ceux présentant une peau fragile. En outre, l'effet tenseur qu'ils procurent ne dure pas très longtemps, dans la mesure où le film formé sur la peau a tendance à se fissurer sous l'effet des mimiques. Ces agents tenseurs forment en effet sur la peau un film relativement rigide et peu déformable.

La demanderesse a constaté de façon surprenante que l'utilisation d'une dispersion d'un polymère éthylénique particulier en association avec un agent tenseur dans une composition cosmétique permettait d'obtenir des films présentant un effet tenseur durable, lesdits films étant du point de vue mécanique plus déformables.

En outre, il est apparu à la Demanderesse que cette dispersion de polymères éthyléniques particuliers avaient de plus la propriété d'éviter le

blanchiment de la peau consécutif à l'application sur celle-ci de compositions comprenant comme agents tenseurs des dispersions colloïdales de particules inorganiques, en particulier de silice.

5 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Ainsi, l'invention concerne, selon un premier objet, une composition cosmétique, notamment une composition antirides, comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage:

10 - de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition, et

15 - au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé.

L'utilisation d'une dispersion telle que définie précédemment en association avec un agent tenseur permet de conférer à la composition dans laquelle elle est incluse un effet tenseur rémanent,

20 c'est-à-dire un effet tenseur qui présente une certaine durabilité dans le temps, la dispersion assurant un rôle d'agent renforçateur du film tenseur. Des tests visant à mettre en évidence cette propriété de rémanence d'une telle association sont exposés dans la

25 partie expérimentale de cette description. On précise que cette rémanence est justifiée dans le cadre de cette invention par l'amélioration des propriétés mécaniques du film tenseur.

Avant d'entrer plus en détail dans la description, nous proposons les définitions suivantes.

Par agent tenseur, on entend, selon l'invention, tout agent produisant à une concentration
5 de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1%, et de préférence de plus de 1,5% à 30°C sous une humidité relative de 40%.

Le protocole de détermination de rétraction
10 du *stratum corneum* est le suivant :

Le pouvoir tenseur des agents tenseurs décrits dans le présent document à été mesuré avec un extensomètre.

15 Le principe de la méthode consiste à mesurer la longueur d'une éprouvette de *stratum corneum* isolé à partir de peau humaine provenant d'une opération chirurgicale, avant et après traitement avec les compositions à tester.

20 Pour ce faire, l'éprouvette est placée entre les deux mâchoires de l'appareil dont l'une est fixe et l'autre mobile, dans une atmosphère à 30°C et à 40% d'humidité relative. On exerce une traction sur
25 l'éprouvette, et on enregistre la courbe de la force (en grammes) en fonction de la longueur (en millimètres), la longueur zéro correspondant au contact entre les deux mors de l'appareil. On trace ensuite la tangente à la courbe dans sa région linéaire.
30 L'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses correspond à la longueur apparente L_0 de

l'éprouvette à force nulle. On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le *stratum corneum* 2 mg/cm² de la composition à tester (solution à 7% de l'agent tenseur considéré). Après 15 minutes de séchage, les étapes ci-dessus sont à nouveau mises en œuvre pour déterminer la longueur L₁ de l'éprouvette après traitement. Le pourcentage de rétraction est défini par : % rétraction = 100 x (L₁-L₀)/L₀. Pour caractériser un effet tenseur, ce pourcentage doit être négatif et l'effet tenseur est d'autant plus important que la valeur absolue du pourcentage de rétraction est élevée.

Ledit agent tenseur, dans le cadre de cette invention, peut notamment être choisi parmi :

- a) les polymères synthétiques;
- b) les polymères d'origine naturelle ;
- c) les silicates mixtes ;
- d) les microparticules de cire ;
- e) les particules colloïdales de charges inorganiques et les mélanges de ceux-ci.

a) Les polymères synthétiques.

Les polymères synthétiques utilisables en tant qu'agent tenseur peuvent être choisis parmi :

- les polymères et copolymères de polyuréthane ;
- les polymères et copolymères acryliques ;

- les polymères d'acide isophtalique sulfoné ;
- les polymères siliconés greffés ;
- les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et des unités à LCST ;
- les polymères éthyléniques séquencés linéaires filmogènes non élastomères et non hydrosolubles présentant un module dynamique de conservation E' à 1Hz et à 22°C supérieur à 200 MPa ;
- une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé présentant une température de transition vitreuse supérieure à 40°C ;
- et les mélanges de ceux-ci.

Les copolymères de polyuréthane, les copolymères acryliques et les autres polymères synthétiques selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les polycondensats, les polymères hybrides et les réseaux de polymères interpénétrés (IPNs).

Par "réseau de polymères interpénétrés" (IPN) au sens de la présente invention, on entend un mélange de deux polymères enchevêtrés, obtenu par polymérisation et/ou réticulation simultanée de deux types de monomères, le mélange obtenu ayant une température de transition vitreuse unique.

Des exemples d'IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans les brevets US-6,139,322 [2] et US-6,465,001 [3], par exemple.

5

De préférence, l'IPN selon l'invention comprend au moins un polymère polyacrylique et, plus préférentiellement, il comprend en outre au moins un polyuréthane ou un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.

10

Selon une forme d'exécution préférée, l'IPN selon l'invention comprend un polymère polyuréthane et un polymère polyacrylique. De tels IPNs sont notamment ceux de la série Hybridur qui sont disponibles dans le commerce auprès de la société AIR PRODUCTS.

15

Un IPN particulièrement préféré se trouve sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules ayant une taille moyenne, en poids, comprise entre 90 et 110 nm et une taille moyenne, en nombre, d'environ 80 nm. Cet IPN a de préférence une température de transition vitreuse, T_g , qui va d'environ -60°C à $+100^{\circ}\text{C}$. Un IPN de ce type est notamment commercialisé par la société AIR PRODUCTS sous la dénomination commerciale Hybridur X-01602. Un autre IPN convenant à une utilisation dans la présente invention est référencé Hybridur X18693-21.

20

25

30

D'autres IPNs convenant à une mise en œuvre dans la présente invention comprennent les IPNs

constitués du mélange d'un polyuréthane avec un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène. Ces IPNs peuvent notamment être préparés comme décrit dans le brevet US-5,349,003 [4].

5 En variante, ils sont disponibles dans le commerce sous forme de dispersion colloïdale dans l'eau, dans un rapport du copolymère fluoré au polymère acrylique comprise entre 70:30 et 75:25, sous les dénominations commerciales KYNAR RC-10,147 et KYNAR RC-10,151 auprès

10 de la société ATOFINA.

Des exemples de polymères siliconés greffés sont indiqués dans la demande EP-1 038 519 [5], qui est incorporée ici par référence.

15

Un polymère siliconé greffé pouvant être utilisé dans la cadre de cette invention comprend une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non siliconée, l'une des deux portions

20 constituant la chaîne principale du polymère et l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

Dans une première variante où ledit polymère est un polymère à squelette organique non-

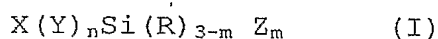
25 siliconé greffé par au moins un monomère contenant un polysiloxane, il s'agit de préférence d'un copolymère greffé siliconé comprenant :

- a) au moins un monomère (A) lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;
- 30 b) au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou

les monomères du type (A) ; tel que (A) + (B) varie de 99,99% à 50% en poids ; et

c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule (I) suivante :

5



dans laquelle :

X désigne un groupe à insaturation éthylénique
10 copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe alkyle ou alkylamino ou alcoxy en C₁-C₆, ou un groupe aryle en C₆-C₁₂ ;

15 Z désigne un motif polysiloxane ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 50 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

20

Le monomère (A) peut être choisi dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-
25 éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthylperflurooctane sulfonamido)-éthylacrylate, le 2-(N-butylperflurooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.

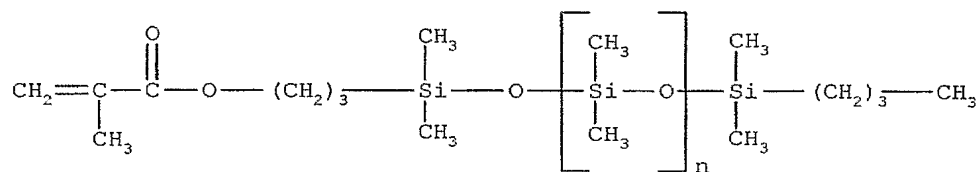
30

Le monomère (B) peut être choisi dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le

N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

5

Le macromère polysiloxane (C) a par exemple pour formule la formule (II) suivante :



10

(II)

avec n étant un nombre entier allant de 1 à 700.

Dans une seconde variante préférée, ledit polymère est un polymère à squelette polysiloxanique greffé par au moins un monomère organique non-siliconé.

15

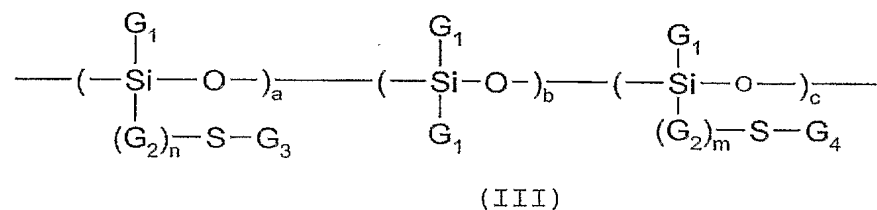
Ce polymère résulte avantageusement de la copolymérisation radicalaire entre d'une part au moins un monomère organique anionique non-siliconé présentant une insaturation éthylénique (choisi par exemple parmi les acides (méth)acryliques et leurs sels) et/ou un monomère organique hydrophobe non-siliconé présentant une insaturation éthylénique (choisi par exemple parmi les esters d'acide(méth)acrylique d'alcanols) et d'autre part une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel capable de venir réagir sur lesdites insaturations éthyléniques desdits

20

25

monomères non-siliconés en formant une liaison covalente.

Dans ce cas, ledit polymère siliconé
5 comporte de préférence dans sa structure le motif de formule (III) suivant :



10

dans lequel les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent un hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{10} ou encore un radical phényle ; les radicaux G_2 , identiques ou différents, représentent un groupe
15 alkylène en C_1-C_{10} ; G_3 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère
20 hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 et 50 ; sous réserve que l'un
25 des paramètres a et c soit différent de 0.

Plus préférentiellement encore, ledit motif de formule (III) présente au moins l'une, et de préférence l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle en C_1-C_{10} ;
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1-C_3 ;
- 5 - G_3 représente un radical polymérique résultant de l' (homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique ;
- G_4 représente un radical polymérique résultant de l' (homo)polymérisation d'au moins un monomère du type
- 10 (méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_{10} .

Il peut ainsi s'agir d'un polydiméthylsiloxane sur lequel sont greffés, par l' intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type

15 thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle.

Un exemple particulièrement préféré de

20 polymère siliconé greffé est le polysilicone-8 (connu sous l'abréviation CTFA) qui est un polydiméthylsiloxane sur lequel sont greffés, par l' intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type

25 acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle. Un polymère de ce type est notamment disponible sous la dénomination commerciale VS 80 (à 10% dans l' eau) ou LO 21 (sous forme pulvérulente) auprès de la société 3M. Il s'agit d'un copolymère de

30 polydiméthylsiloxane à groupements propylthio,

d'acrylate de méthyle, de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique.

Les polymères synthétiques susmentionnés
5 peuvent se présenter sous forme de latex.
Comme latex approprié pouvant être utilisé selon l'invention en tant qu'agent tenseur, on peut citer notamment les dispersions de polyesters-polyuréthane et de polyéther-polyuréthane telles que celles
10 commercialisées sous les dénominations « Avalure UR410 et UR460 » par la société Noveon, et sous les dénominations « Neorez R974 », « Neorez R981 », « Neorez R970 », ainsi que les dispersions de copolymère acrylique telles que celles commercialisées
15 sous la dénomination « Neocryl XK-90 » par la société Avecia.

On pourra aussi utiliser selon l'invention des polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou
20 hydrodispersibles et comprenant des unités à LSCT, lesdites unités à LCST présentant, en particulier, une température de démixtion dans l'eau de 5 à 40°C à une concentration massique de 1%. Ce type de polymère est plus amplement décrit dans la demande de brevet FR
25 2 819 429 [6].

D'autres polymères synthétiques pouvant être utilisés en tant qu'agent tenseur dans le cadre de l'invention sont les polymères éthyléniques séquencés
30 linéaires filmogènes non élastomères et non hydrosolubles présentant un module dynamique de

conservation E' à 1Hz et à 22°C supérieur à 200 MPa, tels que ceux décrits dans la demande FR 03 11346 [7].

Enfin, des agents tenseurs pouvant être
5 utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé présentant une température de transition vitreuse supérieure à 40°C. Il est entendu que cette dispersion telle que définie
10 dans le paragraphe ci-dessus diffère de celle incorporée dans la composition en vue de renforcer la rémanence de l'effet tenseur, cette dernière ayant dans ce cas une température de transition vitreuse inférieure à 40°C. On peut citer, à titre d'exemple,
15 d'agent tenseur de ce type, une dispersion obtenue par polymérisation dans l'isododécane d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (tel que le Kraton L-1253).

20

b) Les polymères d'origine naturelle.

Les polymères d'origine naturelle utilisables en tant qu'agent tenseur peuvent être
25 choisis parmi :

- les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales ;
- les polysaccharides d'origine végétale sous forme de microgels, tels que l'amidon ;
- 30 - les latex d'origine végétale,
- et les mélanges de ceux-ci.

Des exemples de protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales utilisables comme agents tenseurs selon l'invention sont constitués des protéines et hydrolysats de protéines de maïs, de seigle, de froment, de sarrasin, de sésame, d'épeautre, de pois, de fève, de lentille, de soja et de lupin.

Des polysaccharides convenant pour la formulation des compositions selon l'invention sont tous des polysaccharides d'origine naturelle, capables de former des gels thermoréversibles ou réticulés ainsi que des solutions. On entend par thermoréversible le fait que l'état gel de ces solutions de polymère est obtenu de façon réversible une fois la solution refroidie en dessous de la température de gélification caractéristique du polysaccharide utilisé.

Une première famille de polysaccharides d'origine naturelle qui peut être utilisée dans la présente invention est constituée par les carraghénanes et tout particulièrement le kappa-carraghénane et le iota-carraghénane. Ce sont des polysaccharides linéaires présents dans certaines algues rouges. Ils sont constitués de résidus β -1,3 et α -1,4 galactoses en alternance, de nombreux résidus galactoses pouvant être sulfatés. Cette famille de polysaccharides est décrite dans le livre « Food Gels » édité par Peter HARRIS, Elsevier 1989, chap.3 [8]. Une autre famille de polysaccharides qui peut être utilisée est constituée par les Agars. Ce sont également des polymères extraits

d'algues rouges et ils sont constitués de résidus 1,4-L-galactose et 1,3-D-galactose en alternance. Cette famille de polysaccharides est également décrite dans le chapitre 1 du livre « Food Gels » [9] mentionné
5 précédemment. Une troisième famille de polysaccharides est constituée par des polysaccharides d'origine bactérienne appelés gellanes. Ce sont des polysaccharides constitués d'une alternance de résidus glucose, acide glucoronique et rhamnose. Ces gellanes
10 sont décrits en particulier au chapitre 6 du livre « Food Gels » [10] mentionné précédemment. Dans le cas des polysaccharides formant des gels de type réticulé, en particulier induits par ajout de sels, on citera les polysaccharides appartenant à la famille des alginates
15 et des pectines.

On peut aussi citer les pullulanes et leurs dérivés, ainsi que les mélanges de polymères de charges opposés qui par le biais d'interactions
20 électrostatiques forment des complexes.

Les polysaccharides tenseurs sont présents sous forme de microgels tel que décrit dans FR 2 829 025 [11].
25

Une catégorie de polysaccharides utilisables selon l'invention particulièrement intéressante est constituée par l'amidon et ses dérivés.

30 L'amidon est un produit naturel bien connu de l'homme du métier. Il consiste en un polymère ou un

mélange de polymères, linéaires ou branchés, constitués d'unités d' α -D-glucopyranosyle. L'amidon est décrit en particulier dans « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 3^{ème} édition, volume 21, p.492-507, Wiley Interscience, 1983 » [12].

L'amidon employé selon la présente invention peut être de toute origine : riz, maïs, pomme de terre, manioc, pois, froment, avoine, etc. Il peut être naturel ou éventuellement modifié par un traitement de type réticulation, acétylation, oxydation. Il peut être éventuellement greffé.

c) Les silicates mixtes.

Une autre classe d'agents tenseurs utilisables selon l'invention est constituée par les silicates mixtes. Par cette expression, on entend tous les silicates d'origine naturelle ou synthétique renfermant plusieurs types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par exemple Be, Mg, Ca) et les métaux de transition.

On utilise de préférence des phyllosilicates, à savoir des silicates ayant une structure dans laquelle les tétraèdres SiO_4 sont organisés en feuillets entre lesquels se trouvent enfermés les cations métalliques.

Une famille de silicates particulièrement préférée comme agents tenseurs est celle des laponites.

Les laponites sont des silicates de magnésium, de lithium et de sodium ayant une structure en couches semblable à celle des montmorillonites. La laponite est la forme synthétique du minéral naturel appelé "hectorite". On peut utiliser par exemple la laponite commercialisée sous la dénomination Laponite XLS ou Laponite XLG par la société ROCKWOOD.

d) Les microdispersions de cire.

10

Une autre classe encore d'agents tenseurs utilisables dans la présente invention est constituée par les microdispersions de particules de cire. Il s'agit de dispersions de particules ayant un diamètre généralement inférieur à 5 μm , ou mieux, à 0,5 μm , et constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires choisies par exemple parmi les cires de Carnauba, de Candelila ou d'Alfa. Le point de fusion de la cire ou du mélange de cires est de préférence compris entre 50°C et 150°C.

20

e) Les particules colloïdales de charges inorganiques.

En variante encore, on peut utiliser comme agent tenseur selon l'invention des particules colloïdales de charges inorganiques. Par "particules colloïdales", on entend des particules colloïdales en dispersion dans un milieu aqueux, hydroalcoolique, alcoolique ayant un diamètre moyen en nombre compris entre 0,1 et 100 nm, de préférence entre 3 et 30 nm.

30

Ces particules se présentent sous la forme de dispersions aqueuses et n'ont aucune propriété épaississante dans l'eau, l'alcool, l'huile et tous autres solvants. A une concentration supérieure ou égale à 15% en poids dans l'eau, la viscosité des solutions ainsi obtenues est inférieure à 0,05 Pa.s pour un taux de cisaillement égale à 10 s^{-1} . Les mesures de viscosité sont réalisées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre Rheostress RS150 de Haake en configuration cône-plan, les dimensions du cône de mesure étant : Diamètre : 60 mm et angle : 2°.

Des exemples de charges inorganiques comprennent : la silice, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, l'alumine, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de calcium, l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane. Une charge inorganique particulièrement préférée est la silice. Des particules colloïdales de silice sont notamment disponibles sous forme de dispersion aqueuse de silice colloïdale auprès de la société CATALYSTS & CHEMICALS sous les dénominations commerciales COSMO S-40 et COSMO S-50.

Un exemple particulier de particules colloïdales de charges minérales peut être les particules colloïdales composites silice-alumine. Par composite silice-alumine, on entend des particules de silice dans lesquelles les atomes d'aluminium ont été substitués en partie par des atomes de silice.

A un pH 7, les particules colloïdales composites silice-alumine selon l'invention ont un potentiel zêta inférieur à -20 mV et de préférence

inférieur à -25 mV. Les mesures sont réalisées à 25°C à l'aide d'un appareil DELSA 440SX de COULTER Scientific Instrument.

Comme particules colloïdales composites silice-alumine utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer par exemple celles commercialisées par la société Grace sous les noms de Ludox AM, Ludox HSA et Ludox TMA.

Quelque soit la nature de l'agent tenseur présent dans la composition, celui-ci est présent dans la composition à une teneur allant de 0,1 à 20% en poids du poids total de la composition, de préférence de 1 à 10%.

Comme mentionné précédemment, la composition comprend une dispersion de particules solides, dans une phase grasse liquide, d'un polymère éthylénique greffé.

Une telle dispersion en association avec un agent tenseur confère à la composition, dans laquelle elle est incorporée, un effet tenseur rémanent, grâce à sa capacité à renforcer le film tenseur tout en lui apportant des propriétés de souplesse. Cette rémanence est quantifiée selon l'invention notamment par la mesure de l'amélioration des propriétés mécaniques du film tenseur (plus particulièrement par la mesure de l'amélioration de la résistance à la rupture), comme cela sera explicité dans le protocole figurant dans la partie expérimentale de cette description.

Cette dispersion est présente dans la composition à une teneur allant, en matière active, de 0,01 à 20% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 10%, ladite dispersion étant
5 présente, de préférence, au plus en une quantité égale à celle de l'agent tenseur.

Selon un mode particulier de l'invention, le polymère éthylénique greffé formant une dispersion
10 de particules solides dans une phase grasse liquide (et remplissant le rôle d'agent renforteur de l'effet tenseur) comprend un squelette insoluble dans ladite phase grasse liquide, et une partie soluble dans ladite phase grasse liquide constituée de chaînes latérales
15 liées de manière covalente audit squelette.

En particulier, le polymère éthylénique greffé peut être un polymère acrylique greffé.

20 Un tel polymère acrylique greffé peut être notamment susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide:
- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non
25 acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
- d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à
30 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

La masse moléculaire moyenne en poids du polymère peut aller, selon l'invention, de 10 000 à 300 000, de préférence de 20 000 à 200 000, et mieux encore
5 de 25 000 à 150 000.

Le choix des monomères constituant le squelette du polymère et des macromonomères, de même que la masse moléculaire moyenne en poids du polymère,
10 des chaînes latérales ainsi que la proportion des chaînes latérales pourra être fait en fonction de la phase grasse liquide choisie de manière à obtenir une dispersion de particules solides de polymères dans ladite phase, et de manière avantageuse une dispersion
15 stable, ce choix pouvant être effectué par l'homme du métier. Il est entendu que cette dispersion présente au sens de l'invention un effet tenseur.

20 Par "dispersion stable", on entend une dispersion qui n'est pas susceptible de former de dépôt solide ou de déphasage liquide/solide notamment après une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/minute pendant 15 minutes.

25 Le polymère acrylique greffé peut être un polymère statistique.

Ainsi, le polymère acrylique greffé
30 comprend un squelette (ou chaîne principale) constitué par un enchaînement de motifs acryliques résultant de

la polymérisation notamment d'un ou plusieurs monomères acryliques et des chaînes latérales (ou greffons) issus de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente à ladite chaîne principale.

Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans la phase grasse liquide considérée alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ladite phase.

Grâce aux caractéristiques susmentionnées, dans une phase liquide donnée, les polymères ont la capacité de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité de ces particules. De telles particules résultant des caractéristiques du polymère greffé ont la particularité de ne pas s'agglomérer dans ladite phase et donc de s'autostabiliser et de former une dispersion de particules de polymère particulièrement stable.

En particulier, les polymères de l'invention peuvent former des particules nanométriques, de taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm dans la phase grasse liquide considérée.

Du fait de cette taille très faible, les particules de polymère greffé en dispersion sont particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats.

La dispersion de polymère greffé peut donc être une dispersion stable dans la phase considérée et ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée

pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures) à température ambiante (25 °C).

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques. On peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles une distribution granulométrique.

De préférence, les tailles et les distributions de tailles de particules des compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « Light Scattering by Small Particles », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957 [13].

La composition est caractérisée par son diamètre « effectif » moyen en volume $D[4,3]$, défini de la manière suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i^4}{\sum_i V_i \cdot d_i^3}$$

où V_i représente le volume des particules de diamètre effectif d_i . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25°C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante :

- 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau,
- 2) homogénéisation de la solution,
- 3) repos de la solution durant 18 heures,
- 10 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

15

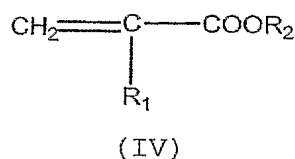
Avantageusement, les monomères acryliques représentent de 50 à 100 % en poids, de préférence de 55 à 100 % en poids (notamment de 55 à 95 % en poids), préférentiellement de 60 à 100 % en poids (notamment de 20 60 à 90 % en poids) du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans la phase grasse liquide considérée, 25 c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide, ledit % étant exprimé par 30 rapport au poids total du mélange constitué par l'homopolymère et la phase grasse liquide considérée.

Par "monomère acrylique", on entend dans la présente demande des monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, les esters de l'acide (méth)acrylique (appelés également les (méth)acrylates), les amides de l'acide (méth)acrylique (appelés également les (méth)acrylamides).

Comme monomère acrylique susceptible d'être employé pour former le squelette insoluble du polymère, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

-(i) les (méth)acrylates de formule (IV) suivante :



dans laquelle :

- R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R_2 représente un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi - OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés en $\text{C}_1\text{-C}_4$; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier un groupe alkylène en

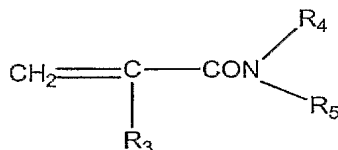
C₂-C₄, notamment un polyoxyéthylène et/ou un polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène;

- 5 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I);
- 10

A titre d'exemples de R₂, on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène 30 OE (OE signifiant oxyéthylène) , trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

15

-(ii) les (méth)acrylamides de formule (V) suivante :



20

(V)

dans laquelle :

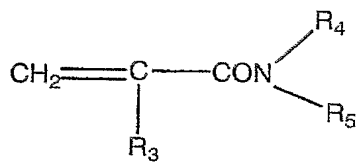
- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- 25 - R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi - OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec

C₁-C₄, notamment un polyoxyéthylène et/ou un polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène;

- 5 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I);

A titre d'exemples de R₂, on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène 30
15 OE (OE signifiant oxyéthylène), trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

-(ii) les (méth)acrylamides de formule (V) suivante :



20

(V)

dans laquelle :

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- 25 - R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec

R' et R'', identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; ou - R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle.

- 5 A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R₄ et R₅, on peut citer les groupes n-butyle, t-butyle, n-propyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.
- 10 -(iii) les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique ;
- 15 lesdits monomères pouvant être présents sous forme de sels.

Parmi ces monomères acryliques, on peut tout particulièrement citer les (méth)acrylates de

20 méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-

25 hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide; l'acide (méth)acrylique et leurs sels.

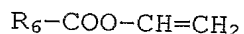
De préférence, les monomères acryliques

30 sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le

méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide
(méth)acrylique, le méthacrylate de
diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

5 Parmi les monomères additionnels vinyliques
non acryliques, on peut citer :

-les esters vinyliques de formule (VI) suivante :



10 (VI)

dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle, linéaire
ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe
alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone
et/ou un groupe aromatique, par exemple de type
15 benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au
moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou
sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride
maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique,
20 l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide
vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels
de ceux-ci ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au
moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-
25 vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- et leurs mélanges.

 Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus
par neutralisation des groupements acides à l'aide de
30 base inorganiques telles que l'hydroxyde de sodium,
l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de

bases organiques de type alcanolamines comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-méthyl-2-amino-1-propanol.

On peut également citer les sels formés par neutralisation, le cas échéant, des motifs amine tertiaire, par exemple à l'aide d'un acide minéral ou organique. Parmi les acides minéraux, on peut citer l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. Parmi les acides organiques, on peut citer les acides comportant un ou plusieurs groupes carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles. On peut notamment citer l'acide acétique ou l'acide propionique, l'acide téréphtalique, ainsi que l'acide citrique et l'acide tartrique.

Le polymère greffé peut ne pas contenir de monomères vinyliques non acryliques additionnels tels que décrits précédemment. Dans ce mode de réalisation, le squelette insoluble du polymère greffé est formé uniquement de monomères acryliques tels que décrits précédemment.

Il est entendu que ces monomères acryliques non polymérisés peuvent être solubles dans le milieu considéré, mais le polymère formé par polymérisation de

ces monomères est insoluble dans la phase grasse liquide considérée.

Selon l'invention, le polymère acrylique greffé comprend des chaînes latérales issues de la polymérisation de macromonomères ayant un groupe
5 terminal polymérisable.

On entend par "macromonomère ayant un groupe terminal polymérisable" tout oligomère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe
10 terminal polymérisable apte à réagir lors de la réaction de polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques non acryliques additionnels constituant le squelette. Le macromonomère permet de former les chaînes latérales
15 du polymère acrylique greffé. Le groupe polymérisable du macromonomère peut être avantageusement un groupe à insaturation éthylénique susceptible de se polymériser par voie radicalaire avec les monomères constituant le squelette.

20 Les macromonomères comportent à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal polymérisable apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques additionnels,
25 pour former les chaînes latérales du polymère greffé. Ledit groupe terminal polymérisable peut être en particulier un groupe vinyle ou (méth)acrylate (ou (méth)acryloxy), et de préférence un groupe (méth)acrylate.

Les macromonomères sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 25°C, notamment allant de -100°C à 25°C, de préférence allant de -80°C à 0°C.

De préférence, le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5 % en poids et à température ambiante dans ladite phase grasse liquide, ledit % étant exprimé par rapport au poids total du mélange constitué par l'homopolymère et de la phase grasse liquide considérée.

De préférence, le macromonomère polymérisé (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.

Les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) supérieure à 200, de préférence à 300, mieux, à 500 et, encore mieux, à 600. Ils ont, de préférence, une masse moléculaire moyenne en poids allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

Dans la présente demande, les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont

Les macromonomères sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (Tg) inférieure ou égale à 25°C, notamment allant de - 5 100°C à 25°C, de préférence allant de -80°C à 0°C.

De préférence, le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration 10 supérieure ou égale à 5 % en poids et à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide, ledit % étant exprimé par rapport au poids total du mélange constitué par l'homopolymère et de la phase grasse liquide considérée.

15

De préférence, le macromonomère polymérisé (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et 20 plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.

Les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) supérieure à 200, de préférence à 300, mieux, à 500 et, encore mieux, à 600. Ils ont, de préférence, une masse moléculaire moyenne 25 en poids allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

30

Dans la présente demande, les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont

déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

5

Comme énoncé précédemment, les agents renforçateurs de l'invention constituent une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide.

10

Cette phase grasse liquide est constituée principalement d'un ou plusieurs composés organiques liquides qui seront définis ci-après.

On entend par "composé organique liquide" un composé non aqueux qui est à l'état liquide à la température ambiante (25 °C), c'est-à-dire qui s'écoule sous l'effet de son propre poids.

Parmi les composés organiques liquides pouvant être présents dans la phase grasse liquide, on peut citer :

- les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence, inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2},
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} ; et
- leurs mélanges.

30

Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric A.Grulke de l'ouvrage « Polymer Handbook », 3^{ème} édition, Chapitre VII, p.519-559 [14] par la relation :

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

- d_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- d_P caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents, et
- d_H caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.).

La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters » J.Paint Technol. 39, 105 (1967) [15].

Selon une première alternative, la phase grasse liquide peut être une phase grasse non siliconée.

On entend par "phase grasse liquide non siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides non siliconé(e)s choisis parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2} ;

-les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et

-leurs mélanges,

- 5 lesdits composés non siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, par exemple de 60 à 99 % en poids, ou encore de 65 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la
- 10 phase grasse liquide.

Ladite phase grasse liquide non siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s, tels que ceux cités ci-après, qui peuvent être présents en une

15 quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Selon un mode particulier de réalisation de

20 l'invention, la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s.

Les composés liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de

25 préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ peuvent être choisis parmi :

- les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées ou fluorées, éventuellement ramifiées,
- 30 seules ou en mélange ;

- les alcanes linéaires, ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

Parmi les huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza.

On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les isoparaffines volatiles.

Par monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$, on entend des monoalcools liquides gras aliphatiques, saturés ou insaturés, ayant de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol et l'alcool linoléique.

- les alcanes linéaires, ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

Parmi les huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza.

On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les isoparaffines volatiles.

Par monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, on entend des monoalcools liquides gras aliphatiques, saturés ou insaturés, ayant au moins 6 atomes de carbone, par exemple de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol et l'alcool linoléique.

Dans une telle phase grasse liquide, les polymères formant dispersion peuvent selon un mode de réalisation de l'invention être des polymères acryliques greffés tels que définis précédemment.

5 De préférence, les macromonomères présents dans un tel polymère greffé sont avantageusement des macromonomères carbonés.

Par "macromonomère carboné" on entend un macromonomère non siliconé, et notamment un
10 macromonomère oligomère obtenu par polymérisation de monomère(s) non siliconé(s) à insaturation éthylénique, et principalement par polymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques non acryliques.

Comme macromonomères carbonés, on peut en
15 particulier citer :

-(i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate parmi
20 lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les
25 macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly(méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate.

De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP 895467 [16] et EP 96459
30 [17] et dans l'article Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967) [18].

On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité
5 mono(méth)acrylate.

-(ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique , en particulier ayant un groupement terminal (méth)acrylate. Comme exemple de
10 telles polyoléfines, on peut citer en particulier les macromonomères suivants, étant entendu qu'ils ont un groupe terminal (méth)acrylate : les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère
15 polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères
20 de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène ;

De tels macromonomères sont en particulier décrits dans US 5,625,005 [19] qui mentionne des macromonomères polyéthylène/polybutylène et polyéthylène/polypropylène à groupement terminal
25 réactif (méth)acrylate.

On peut en particulier citer le méthacrylate de poly(éthylène/butylène), tel que celui commercialisé sous la dénomination Kraton Liquid L-1253
30 par Kraton Polymers.

Une composition particulièrement efficace, dans le cadre de l'invention, est une composition dans laquelle la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253) dans l'isododécane et l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

10

Une autre composition particulièrement efficace dans le cadre de l'invention est une composition dans laquelle la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253) dans l'isododécane et l'agent tenseur est une dispersion par polymérisation dans l'isododécane d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253).

20

Selon une seconde alternative, la phase grasse liquide peut être une phase grasse siliconée.

25

On entend par "phase grasse liquide siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides siliconés choisis parmi les composés liquides organiques siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$,

30

lesdits composés siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, par exemple de 60 à 99 % en poids, ou encore
5 de 65 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Ladite phase grasse liquide siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques
10 liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que décrits précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au
15 poids total de la phase grasse liquide.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide siliconée ne contient pas de composés organiques liquides non
20 siliconés.

Parmi les composés siliconés répondant à la définition ci-dessus, on peut citer les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes et les
25 polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines, et les huiles siliconées
30 volatiles, notamment cycliques.

En particulier, on peut citer les huiles de silicone, éventuellement ramifiées, volatiles et/ou non volatiles.

5 Par huile volatile, on entend une huile susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres en moins d'une heure, ayant notamment une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

10 Comme huile siliconée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles siliconées linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces huiles siliconées comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1
15 à 10 atomes de carbone. En particulier, on peut citer l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le
20 décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

Comme huile siliconée non volatile, on peut citer les polydialkylsiloxanes non volatils, tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements
25 alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes,
30 les polyméthylphénylsiloxanes; les polysiloxanes

modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les
5 polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs
10 mélanges.

Dans une telle phase grasse liquide, les polymères formant une dispersion peuvent selon un mode de réalisation de l'invention être des polymères acryliques greffés tels que ceux définis précédemment.

15 De préférence, les macromonomères présents dans un tel polymère acrylique greffé sont avantageusement des macromonomères siliconés.

Par "macromonomère siliconé", on entend un macromonomère organopolysiloxane, et en particulier un
20 macromonomère polydiméthylsiloxane.

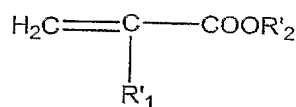
Des polymères formant dans une phase liquide siliconée une dispersion efficace en tant qu'agent renforçateur sont ceux choisis parmi les polymères susceptibles d'être obtenus par
25 polymérisation radicalaire dans ladite phase:

- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃, seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide
30 acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates

d'alkyle de formule (VII) définie ci-après, et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et
- et d'au moins un macromonomère siliconé comportant un groupe terminal polymérisable tel que défini
5 précédemment.

Comme monomère acrylique principal, on peut utiliser l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle,
10 l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'iso-propyle et le méthacrylate d'iso-propyle, et leurs mélanges.
On préfère tout particulièrement l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.
15

Les monomères acryliques additionnels peuvent être choisis parmi :
- l'acide (méth)acrylique et ses sels,
- les (méth)acrylates de formule (VII) et leurs sels :
20



(VII)

dans laquelle :

- 25 - R'₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R'₂ représente :
- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes

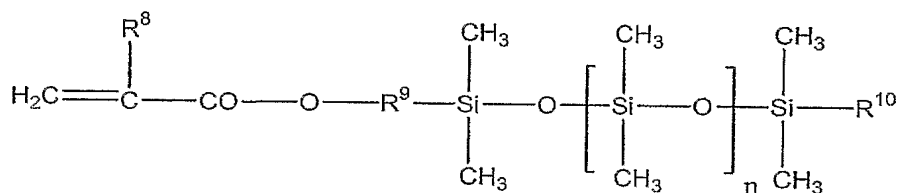
d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou
5 ramifiés, en C₁-C₃ ; ou

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis
10 parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ; ou
-leurs mélanges.

A titre d'exemples de R'₂, on peut citer le groupe méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle; 2-
15 hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

Parmi ces monomères acryliques additionnels, on peut tout particulièrement citer
20 l'acide (méth)acrylique, les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-
25 hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels, et leurs mélanges.
On préfère tout particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Comme macromonomères siliconés, on peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono(méth)acrylate, et notamment ceux de formule (VIII) suivante :



(VIII)

dans laquelle :

-R⁸ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

-R⁹ représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et comprend éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ;

-R¹⁰ représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ;

-n représente un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

On peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par la société United Chemical

Technologies Inc. (UCT) ou sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

Une composition particulièrement efficace dans le cadre de l'invention est une composition dans laquelle la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le cyclopentadiméthylsiloxane et l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

Une autre composition efficace dans le cadre de l'invention est une composition dans laquelle la dispersion (remplissant le rôle d'agent renforçateur) est une dispersion obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le cyclopentadiméthylsiloxane et l'agent tenseur est un copolymère SA 70.

On peut préparer la dispersion de particules de polymère greffé par un procédé comprenant une étape de copolymérisation radicalaire, dans une phase grasse liquide répondant à la définition donnée précédemment, d'un ou plusieurs monomères acryliques (et éventuellement d'un ou plusieurs monomères additionnels vinyliques non acryliques) tels que définis précédemment avec un ou plusieurs macromonomères tels que définis précédemment.

D'une manière classique, la copolymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs de polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires.

5 De manière générale, un tel initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que

10 l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvaleronitrile.

La réaction peut être également initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation telle que des UV, des neutrons ou par plasma.

15 D'une manière générale, pour mettre en œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va réaliser, au moins une partie de la phase grasse liquide, une partie des monomères acryliques et/ou

20 vinyliques additionnels, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, le milieu

25 réactionnel forme un milieu relativement homogène.

Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et

30 limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie

restante de monomères et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la
5 dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans la phase grasse liquide dans laquelle elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence, dans le polymère, de chaînes latérales solubles dans ledit milieu.

10

La dispersion de polymère peut être présente à raison de 3 à 95% en poids de matière active dans la composition, notamment de 4 à 90 % en poids, voire de 20 à 70 % en poids, par rapport au poids total
15 de la composition.

Selon l'invention, la dispersion de polymères décrite ci-dessus est utilisée dans une composition cosmétique.

20

La composition selon l'invention comprend, comme cela a été mentionné ci-dessus, une phase grasse dans laquelle le polymère décrit ci-dessus forme une dispersion.

Ladite phase grasse représente, par
25 exemple, de 0,5 à 80% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 55% et mieux encore de 1 à 25%.

La composition comprend également avantageusement une phase aqueuse dans laquelle se trouve généralement l'agent tensif, bien qu'il puisse
30 en variante se trouver dans la phase grasse selon sa nature.

Ainsi, la composition de la présente invention peut être une émulsion, notamment une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau dans huile (E/H) ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme
5 de crème, de gel, de lait, de pâte, de mousse, de lotion biphasé ou multiphasé.

Il est entendu que ladite composition cosmétique comprendra en outre le ou les polymère(s)
10 susmentionné(s), un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage.

Ledit milieu physiologiquement acceptable est généralement cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qu'il présente une odeur, une couleur et un
15 toucher agréables, compatibles avec une utilisation cosmétique, et ne génère pas d'inconforts (picotements, tiraillements, rougeurs) susceptibles de détourner l'utilisateur de son emploi.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que des agents épaississants, des agents séquestrants, des parfums, des agents alcalinisants ou acidifiants, des conservateurs, des
20 filtres solaires, des tensioactifs, des charges, des pigments et colorants, et leurs mélanges.

Elle peut également contenir des actifs anti-âge à effet complémentaire aux polymères définis précédemment, tels qu'au moins un composé choisi parmi
30 les agents desquamants, les agents hydratants, les agents stimulant la prolifération et/ou la

différenciation des kératinocytes, les agents stimulant la synthèse du collagène et/ou de l'élastine ou prévenant leur dégradation, les agents dépigmentants, les agents anti-glycation, les agents stimulant la
5 synthèse de glycosaminoglycannes, les agents dermo-décontractants ou myorelaxants, les agents anti-oxydants et anti-radicalaires, et leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à
10 choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas altérées par l'adjonction
15 envisagée.

La présente invention a trait, selon un second objet, à l'utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique tel que
20 défini précédemment pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur, ledit agent tenseur étant tel que défini précédemment.

La rémanence de l'effet tenseur est quantifiée par des tests figurant dans la partie
25 expérimentale de cette description.

Selon un troisième objet, la présente invention a trait à l'utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique dans une phase grasse liquide, tel qu'une huile volatile telle
30 que définie ci-dessus, ledit polymère étant tel que défini précédemment dans une composition cosmétique

comprenant en tant qu'agent tenseur une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en particulier de silice, pour prévenir le blanchiment de la peau tout en assurant une amélioration de la rémanence de l'effet tenseur induit par l'agent tenseur.

Enfin, la présente invention a trait, selon un quatrième objet, à un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition telle définie précédemment.

L'application se fait selon les techniques habituelles, par exemple par application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, sur la peau destinée à être traitée, en particulier la peau du contour de l'oeil. Dans le cadre de ce procédé, la composition peut être, par exemple, une composition de soin ou une composition de maquillage, en particulier de fond de teint.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La figure unique illustre une courbe représentant la force F (en newtons, N) en fonction du déplacement d (en mm), ladite courbe étant utilisée pour quantifier la rémanence de l'effet tenseur des compositions de l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Différents polymères et formulations ont été préparés, incorporant des polymères tels que définis ci-dessus en association avec des agents tenseurs, et testés afin de mettre en évidence l'amélioration de la rémanence de l'effet tenseur induit par l'utilisation de tels polymères dans ces compositions.

Avant de procéder à l'exposé détaillé des préparations de polymères et de formulations, nous allons exposer deux protocoles permettant de quantifier la rémanence de l'effet tenseur induit par l'association polymère/agent tenseur susmentionné.

*Protocoles de quantification de la rémanence de l'effet tenseur

*Premier Protocole.

Principe du test

Les propriétés de rémanence que nous recherchons sont atteintes grâce à l'introduction de composés jouant le rôle d'agents renforceurs, ces

composés étant les polymères éthyléniques greffés sous forme de dispersion tels que définis ci-dessus. Le potentiel renforçateur des composés que nous utilisons a été quantifié à partir de la mesure de la résistance à la rupture des matériaux (dans le cas présent une crème anti rides).

L'essai consiste à solliciter en compression jusqu'à rupture le matériau déposé en surface d'une mousse souple et déformable. L'utilisation de ce support en mousse permet d'imposer une importante déformation au matériau déposé en surface, et donc une quantification de sa résistance à la rupture. La sollicitation mécanique en compression est exercée à l'aide d'un poinçon cylindrique de diamètre 1mm ; la vitesse de déplacement du poinçon étant de 0,1mm/s. L'essai est réalisé à l'aide d'un analyseur de texture TA-XT2i commercialisé par la société Stable Micro System. Il est ainsi obtenu une courbe de force F (en N) en fonction du déplacement d (en mm) à partir de laquelle il est possible de déterminer le point de rupture du matériau $F_{rupt}(N)$ (conformément à ce qui est représenté sur la figure unique).

Deux paramètres sont retenus pour quantifier la résistance à la rupture du matériau :

- ① F_{rupt} (N) : force à rupture
- ② W_{rupt} (J/m^2) : énergie à rupture : surface sous la courbe $Force=f(d)$ / surface du poinçon

Le substrat est constitué d'une mousse néoprène de 13 mm d'épaisseur. Le matériau (composition antirides de l'invention) est déposé sur ce substrat de façon à
5 obtenir après un séchage de 24h un film d'une épaisseur de 15 à 30µm. Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'un tireur de film déposant 650µm humide (c'est-à-dire avant séchage).

10 *Deuxième Protocole.

Ce deuxième protocole vise à quantifier l'effet tenseur rémanent induit par les compositions de l'invention par un test *in vitro* de rétractation.

Plus précisément, ce protocole consiste à
15 quantifier *in vitro* l'effet tenseur rémanent d'une composition déposée sur un substrat en élastomère ayant un module de l'ordre de 20 MPa et d'une épaisseur de 100 µm.

20 Dans un premier temps, une composition comprenant un agent tenseur à 20% en poids est déposée, en une quantité de 30 µL, sur le substrat sous forme d'éprouvette rectangulaire (10*40 mm) en élastomère. Après 3h de séchage à 22±3°C et à 40±10% d'humidité
25 relative, la tension exercée par ce dépôt sur le substrat et par conséquent l'effet tenseur est directement relié à la diminution de la largeur au centre de l'éprouvette. Cet effet tenseur (ET) est alors quantifié de la manière suivante :

30

$$ET = (L_0 - L_{3h} / L_0) * 100 \text{ (exprimé en \%)}$$

avec :

- L_0 représentant la largeur initiale de l'éprouvette, c'est-à-dire 10 mm ;
- L_{3h} représentant la largeur de l'éprouvette après 3 heures de séchage.

Dans un deuxième temps, l'éprouvette est ensuite étirée manuellement de 50% (la longueur de l'éprouvette passant de 40 mm à 60 mm) et après retour à sa longueur initiale, sa largeur est de nouveau mesurée de manière à quantifier la rémanence de l'effet tenseur après sollicitation (ET_r).

La grandeur ET_r est quantifiée de la manière suivante :

15

$$ET_r = (L_0 - L_{100\%} / L_0) * 100 \text{ (exprimé en \%)}$$

avec :

- L_0 représentant la largeur initiale de l'éprouvette, c'est-à-dire 10 mm ;
- $L_{100\%}$ représentant la largeur de l'éprouvette après que celle-ci ait subi la déformation définie ci-dessus et un retour à la longueur initiale.

Plus la grandeur ET_r est élevée, plus la rémanence de l'effet tenseur est importante.

25

EXEMPLE COMPARATIF

Cet exemple illustre une composition cosmétique comprenant un agent tenseur sous forme d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale (Cosmo S40), ladite composition étant dépourvue de polymère

30

éthylénique greffé sous forme de dispersion conformément à la présente invention.

La composition est la suivante :

5

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C ₁₂ - C ₁₅ -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	10 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g

La composition est préparée de la façon suivante :

10 La phase constituée de l'eau, du phénoxyéthanol, du séquestrant, et de la gomme de xanthane est chauffée à 75°C. On y incorpore ensuite le polymère épaississant (c'est-à-dire le polyacrylamide).

Le mélange est agité jusqu'à obtention d'un gel homogène.

La phase constituée par le stéarate de glycéryle, le stéarate de PEG-100, le tartrate de dimyristyle, l'alcool cétéarylique, le C₁₂-C₁₅-pareth-7, le PPG-25-laureth-25, le cyclohexasiloxane et l'alcool stéarylique est chauffée à 75°C. Cette phase est ensuite incorporée à la phase précédente pour réaliser une émulsion. La dispersion aqueuse de silice colloïdale est ensuite incorporée dans l'émulsion à 40-45°C et l'agitation est maintenue jusqu'à refroidissement complet.

EXEMPLE 1

15

Cet exemple illustre la préparation et l'utilisation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) dans l'isododécane.

*Préparation de la dispersion

25

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 50 g d'heptane, 50 g d'isododécane, 7g d'acrylate de méthyle et 3 g de macromonomère du type méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 40 g d'acrylate de méthyle et 0,5 g de TrigonoX 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparée stable dans l'isododécane. Les caractéristiques de ce polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

Granulométrie : 46 mm réalisée par Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Extrait sec : 50% dans l'isododécane réalisé par thermobalance ;

Masse moléculaire Poids Mw : 119 200 ;
Masse moléculaire nombre Mn : 31 900 ;
Indice de polydispersité (Mw/Mn) : 3,74 ;
Masse moléculaire du macromonomère utilisé Mw : 4000 ;
Température de transition vitreuse < 40°C (mesurée par analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)).

*Préparation de la composition

La composition comprend les ingrédients suivants :

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C ₁₂ - C ₁₅ -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5,39 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Dispersion de polymère préparée ci-dessus	4,61 g

5

La composition de cet exemple est préparée de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-dessus, cette préparation comportant en outre l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

10

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre la préparation et l'utilisation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant siliconé, ledit polymère étant obtenu par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère correspondant au polydiméthylsiloxane monométhacryloxypropyl dans le cyclopentadiméthylsiloxane.

*Préparation de la dispersion

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 50 g d'heptane, 50 g de cyclopentadiméthylsiloxane, 7,5 g d'acrylate de méthyle et 2,5 g de macromonomère du type polydiméthylsiloxane monométhacryloxypropyl et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 40 g d'acrylate de méthyle et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules

de polymère ainsi préparée stable dans le cyclopentadiméthylsiloxane. Les caractéristiques de ce polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

5

Granulométrie : 162 nm réalisée par Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

10 Extrait sec : 51,4 % dans le cyclopentadiméthylsiloxane réalisé par thermobalance ;

Masse moléculaire Poids Mw : 104 400 ;

Masse moléculaire nombre Mn : 28 500 ;

Indice de polydispersité (Mw/Mn) : 3,67 ;

15 Masse moléculaire du macromonomère utilisé Mw : 5000 ;

Température de transition vitreuse < 40°C (mesurée par analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA)).

*Préparation de la composition

20

La composition comprend les ingrédients suivants :

Constituants	Quantité
Stéarate de glycéryle et Stéarate PEG-100	2 g
Tartrate de dimyristyle et alcool cétéarylique et C ₁₂ - C ₁₅ -pareth-7 et PPG-25- laureth-25	1,50 g
Cyclohexasiloxane	5,13 g
Alcool stéarylique	1 g
Eau	66,75 g
Phénoxyéthanol	1 g
Séquestrant	0,05 g
Polyacrylamide (Hostacerin AMPS de Clariant)	0,40 g
Gomme de xanthane	0,20 g
Cosmo S40 (dispersion aqueuse de silice colloïdale)	17,10 g
Dispersion de polymère préparée ci-dessus	4,87 g

La composition de cet exemple est préparée de la même façon que celle de l'exemple comparatif ci-dessus, cette préparation comportant en outre l'incorporation du polymère préparé ci-dessus à 40-45°C dans l'émulsion après l'introduction de la dispersion aqueuse de silice colloïdale.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion de particules solides d'un polymère dans un solvant carboné, obtenue par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253). Cette dispersion est utilisée comme agent tenseur dans le cadre de cette invention.

Le mode opératoire de préparation de cette dispersion particulier est le suivant :

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 50 g d'heptane, 50 g d'isododécane, 3,5 g d'acrylate de méthyle, 2,5 g d'acide acrylique et 4 g du macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 0,8 g de tertio-butyl-peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 17,5 g d'acrylate de méthyle, 22,5 g d'acide acrylique et 0,5 g de Trigonox 21S.

On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

5 A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparée stable dans l'isododécane. Les caractéristiques de ce polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

10 Granulométrie : 63 mm réalisée par Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Extrait sec : 53,6 % dans l'isododécane réalisé par thermobalance ;

15

Masse moléculaire du macromonomère utilisé Mw : 4000.

EXEMPLE 4 : Mise en évidence de l'effet tenseur rémanent selon le premier protocole

20

Le protocole de quantification de la rémanence de l'effet tenseur tel que défini ci-dessus a été mis en œuvre pour les trois compositions de l'exemple comparatif et des exemples 1 et 2.

25

Ce protocole vise à quantifier le potentiel renforçateur des polymères sous forme de dispersions de l'exemple 1 (dans l'isododécane) et de l'exemple 2 (dans le cyclopentadiméthylsiloxane) une fois introduits dans une composition anti rides.

30

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

	F_{rupt} (N)	W_{rupt} (J/m ²)
Exemple comparatif	0.18±0.02	19±3
Exemple 1 (silice CS40 7% + 2.5% de la dispersion)	0.40±0.01	146±11
Exemple 2 (silice CS40 7% + 2.5% de la dispersion)	0.41±0.01	131±5

Ces résultats mettent en évidence le rôle renforceur des 2 dispersions étudiées en présence d'un agent tenseur. Ce rôle de renfort s'illustre par une augmentation de la force et de l'énergie à rupture.

EXEMPLE 5 : Mise en évidence de l'effet tenseur rémanent selon le deuxième protocole

10

Le second protocole a été mis en œuvre pour les compositions suivantes :

- 15 - une composition constituée uniquement d'une dispersion d'un polymère de l'exemple 3 dans l'isododécane (intitulée composition a) ;
- une composition constituée d'un mélange dans un rapport 90/10 dans l'isododécane, d'une dispersion de l'exemple 3 et d'une dispersion de l'exemple 1 (intitulée composition b) ;
- 20 - une composition constituée uniquement d'un agent tenseur en dispersion dans le cyclopentadiméthylsiloxane, cet agent tenseur étant
- 25 étant un copolymère de méthacrylate d'isobutyle,

d'acide acrylique et d'un macromonomère siliconé CTFA (tel que défini ci-dessus) à 23% en poids (commercialisé sous la référence SA 70 par 3M) (intitulée composition c) ;

- 5 - une composition constituée d'un mélange, dans un rapport 90/10 dans le cyclopentadiméthylsiloxane d'un agent tenseur SA70 et d'une dispersion telle que préparée dans l'exemple 2 (composition d).

10 Les résultats obtenus selon ce second protocole sont regroupés dans le tableau suivant.

	ET (%)	ET _r (%)
Composition a	42±5	0
Composition b	62±5	45±6
Composition c	80±5	20±4
Composition d	80±5	50±5

On peut constater que les compositions comportant une dispersion conforme à la présente invention présentent une grandeur ET_r plus élevée que les compositions ne comportant pas une telle dispersion, ce qui signifie que les dispersions de l'invention induisent une rémanence de l'effet tenseur engendré par l'agent tenseur.

EXEMPLE 6 : Effet sur le blanchiment de la peau

Les compositions cosmétiques correspondant à l'exemple comparatif et l'exemple 2 ci-dessus ont été étalées à l'aide d'un tire-film mécanique sur une carte de contraste (Prufkarte type 24/5-250 cm²) commercialisée par la société Erichsen (épaisseur du film : 30 µm). On a ensuite séché les compositions pendant 3 heures à une température de 20°C et des photographies des zones traitées ont été prises.

On a remarqué dans le cas de la composition de l'exemple comparatif l'apparition de dépôts blancs inesthétiques sur la zone traitée. Dans le cas de la composition de l'exemple 2 selon l'invention, de tels dépôts inesthétiques sont absents.

REFERENCES CITEES

- [1] FR-A-2 758 083 ;
- [2] US-6,139,322 ;
- 5 [3] US-6,465,001 ;
- [4] US-5,349,003 ;
- [5] EP-1 038 519 ;
- [6] FR-2 819 429 ;
- [7] FR-03 11346;
- 10 [8] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 3 ;
- [9] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 1 ;
- [10] Food Gels, Peter Harris, Elsevier 1989, Chap. 6 ;
- [11] FR-2 829 025 ;
- [12] Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology,
15 3^{ème} édition, volume 21, p.492-507, Wiley
Interscience, 1983 ;
- [13] Light Scattering by Small Particles, Wiley, New
York, 1957, Chap. 9 et 10;
- [14] Polymer Handbook, 3^{ème} édition, Chapitre VII,
20 p.519-559 ;
- [15] J.Paint Technol. 39, 105 (1967) ;
- [16] EP 895467 ;
- [17] EP 96459 ;
- [18] Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967) ;
- 25 [19] US 5,625,005.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une application topique sur la peau du visage :

- de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition ; et

- au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, dans laquelle l'agent tenseur est présent à une teneur allant de 1 à 10% du poids total de la composition.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la dispersion est présente dans la composition à une teneur allant de 0,01 à 20%, de préférence de 1 à 10% du poids total de la composition.

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la phase grasse liquide est présente dans la composition à une teneur allant de 0,5 à 80% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 55%, de préférence encore de 1 à 25%.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable adapté à une
5 application topique sur la peau du visage :

- de 0,1 à 20% en poids d'au moins un agent tenseur, par rapport au poids total de la composition ;
et

10 - au moins une dispersion dans une phase grasse liquide de particules solides d'un polymère éthylénique greffé.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, dans laquelle l'agent tenseur est
15 présent à une teneur allant de 1 à 10% du poids total de la composition.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la dispersion est
20 présente dans la composition à une teneur allant de 0,01 à 20%, de préférence de 1 à 10% du poids total de la composition.

4. Composition cosmétique selon l'une
25 quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la phase grasse liquide est présente dans la composition à une teneur allant de 0,5 à 80% du poids total de la composition, de préférence de 1 à 55%, de préférence encore de 1 à 25%.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'agent tenseur est un agent produisant à une concentration de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1% et de préférence supérieure à 1,5% à 30°C et sous une humidité relative de 40%.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'agent tenseur est choisi parmi les polymères synthétiques, les polymères d'origine naturelle, les silicates mixtes, les microparticules de cire, les particules colloïdales de charges inorganiques et les mélanges de ceux-ci.

7. Composition cosmétique selon la revendication 6, dans laquelle les polymères synthétiques sont choisis parmi :

- les polymères et copolymères de polyuréthane ;
- les polymères et copolymères acryliques ;
- les polymères d'acide isophtalique sulfoné ;
- les polymères siliconés greffés ;
- les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et des unités à LCST ;
- les polymères éthyléniques séquencés linéaires filmogènes non élastomères et non

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'agent tenseur est un agent produisant à une concentration de 7% dans l'eau une rétraction du *stratum corneum* isolé, mesuré avec un extensomètre, de plus de 1% et de préférence supérieure à 1,5% à 30°C et sous une humidité relative de 40%.

6. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'agent tenseur est choisi parmi les polymères synthétiques, les polymères d'origine naturelle, les silicates mixtes, les microparticules de cire, les particules colloïdales de charges inorganiques et les mélanges de ceux-ci.

7. Composition cosmétique selon la revendication 6, dans laquelle les polymères synthétiques sont choisis parmi :

- les polymères et copolymères de polyuréthane ;
- les polymères et copolymères acryliques ;
- les polymères d'acide isophtalique sulfoné ;
- les polymères siliconés greffés ;
- les polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles comprenant des unités hydrosolubles ou hydrodispersibles et des unités à LCST ;
- les polymères éthyléniques séquencés

linéaires filmogènes non élastomères et non

hydrosolubles présentant un module dynamique de conservation E' à 1Hz et à 22°C supérieur à 200 MPa ;

- les polymères éthyléniques greffés en dispersion de particules solides dans une phase grasse
5 liquide présentant une température de transition vitreuse supérieure à 40°C ;

- et les mélanges de ceux-ci.

8. Composition cosmétique selon la
10 revendication 6, dans laquelle les polymères d'origine naturelle sont choisis parmi les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales, les polysaccharides d'origine végétale sous forme de microgels, les latex d'origine végétale et les mélanges de ceux-ci.

15

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit polymère éthylénique greffé comprend un squelette insoluble dans ladite phase grasse liquide, et une
20 partie soluble dans ladite phase grasse liquide constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette.

10. Composition cosmétique selon l'une
25 quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le polymère éthylénique greffé est un polymère acrylique greffé.

11. Composition cosmétique selon la
30 revendication 10, dans laquelle le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par

hydrosolubles présentant un module dynamique de conservation E' à 1Hz et à 22°C supérieur à 200 MPa ;

- les polymères éthyléniques greffés en dispersion de particules solides dans une phase grasse
- 5 liquide présentant une température de transition vitreuse supérieure à 40°C ;
- et les mélanges de ceux-ci.

8. Composition cosmétique selon la

10 revendication 6, dans laquelle les polymères d'origine naturelle sont choisis parmi les protéines végétales et hydrolysats de protéines végétales, les polysaccharides d'origine végétale sous forme de microgels, les latex d'origine végétale et les mélanges de ceux-ci.

15

9. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit polymère éthylénique greffé comprend un squelette insoluble dans ladite phase grasse liquide, et une

20 partie soluble dans ladite phase grasse liquide constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette.

10. Composition cosmétique selon l'une

25 quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le polymère éthylénique greffé est un polymère acrylique greffé.

11. Composition cosmétique selon la

30 revendication 10, dans laquelle le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par

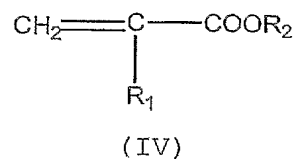
polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide :

- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
- d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

12. Composition cosmétique selon la revendication 11, dans laquelle le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide.

13. Composition cosmétique selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères suivants :

- les (méth)acrylates de formule (IV) suivante :



30 dans laquelle :

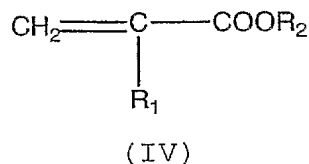
polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide :

- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
- d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

12. Composition cosmétique selon la revendication 11, dans laquelle le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide.

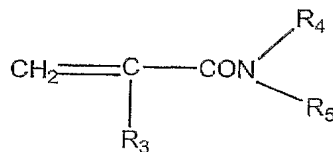
13. Composition cosmétique selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères suivants :

- les (méth)acrylates de formule (IV) suivante :



30 dans laquelle :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₂ représente un groupe choisi parmi :
 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiées, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier un groupe alkylène comportant de 1 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène ;
 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;
- les (méth)acrylamides de formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

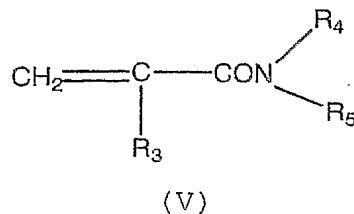
- R₂ représente un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de
5 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'',
10 identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiées, comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier un groupe alkylène comportant de 1 à 4 atomes de
15 carbone, notamment un groupe polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène ;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes
20 de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

25

- les (méth)acrylamides de formule (V) suivante :

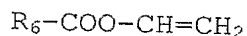


dans laquelle :

- R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et $-NR'R''$ avec R' et R'' , identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiées, comportant de 1 à 4 atomes de carbone; ou
 - R_4 représente un atome d'hydrogène et R_5 représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;
 - les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique ;
- lesdits monomères pouvant être sous forme de sels.

14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans laquelle dans laquelle le ou les monomères additionnels vinyliques non acryliques sont choisis dans le groupe constitué par :

- les esters de vinyle de formule (VI) suivante:



(VI)

dans laquelle :

- R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiées, comportant de 1 à 4 atomes de carbone; ou
- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;
- les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique ;
- lesdits monomères pouvant être sous forme de sels.

14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans laquelle dans laquelle le ou les monomères additionnels vinyliques non acryliques sont choisis dans le groupe constitué par :

- les esters de vinyle de formule (VI) suivante:



dans laquelle :

- R₆ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un

groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;

5 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, tel que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels
10 de ceux-ci ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
15 - et les mélanges de ceux-ci.

15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans laquelle le ou les monomères acryliques de 50 à 100 % en poids, de
20 préférence de 55 à 100 % en poids, préférentiellement de 60 à 100 % en poids du mélange constitué du ou des monomères acryliques et du ou des monomères vinyliques non acryliques éventuels.

25 16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans laquelle le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomères additionnels vinyliques non acryliques.

30 17. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, dans laquelle le

groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;

5 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique, tel que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels
10 de ceux-ci ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
15 - et les mélanges de ceux-ci.

15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans laquelle le ou les monomères acryliques de 50 à 100 % en poids, de
20 préférence de 55 à 100 % en poids, préférentiellement de 60 à 100 % en poids du mélange constitué du ou des monomères acryliques et du ou des monomères vinyliques non acryliques éventuels.

25 16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans laquelle le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomères additionnels vinyliques non acryliques.

30 17. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, dans laquelle le

macromonomère comporte à une de ses extrémités un groupe terminal polymérisable choisi parmi un groupe vinyle, un groupe (méth)acrylate.

5 18. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 11 à 17, dans laquelle le
macromonomère présente une masse moléculaire moyenne en
poids (Mw) allant de 200 à 100 000, de préférence
allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de
10 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à
10 000 et encore plus préférentiellement allant de 800
à 6000.

15 19. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 11 à 18, dans laquelle le
macromonomère polymérisé représente de 0,1 à 15% en
poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2
à 10% en poids, et de préférence encore de 0,3 à 8% en
poids.

20 20. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 11 à 19, dans laquelle le
macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont
l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide
25 considérée, c'est-à-dire complétement dissous à une
concentration supérieure ou égale à 5% en poids et à
température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse
liquide.

30 21. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 20, dans laquelle

macromonomère comporte à une de ses extrémités un groupe terminal polymérisable choisi parmi un groupe vinyle, un groupe (méth)acrylate.

5 18. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 11 à 17, dans laquelle le
macromonomère présente une masse moléculaire moyenne en
poids (Mw) allant de 200 à 100 000, de préférence
allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de
10 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à
10 000 et encore plus préférentiellement allant de 800
à 6000.

15 19. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 11 à 18, dans laquelle le
macromonomère polymérisé représente de 0,1 à 15% en
poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2
à 10% en poids, et de préférence encore de 0,3 à 8% en
poids.

20 20. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 11 à 19, dans laquelle le
macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont
l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide
25 considérée, c'est-à-dire complétement dissous à une
concentration supérieure ou égale à 5% en poids et à
température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse
liquide.

30 21. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 20, dans laquelle

ladite phase grasse liquide comprend au moins un composé liquide non aqueux choisi dans le groupe constitué par :

- 5 - les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- 10 - les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- les mélanges de ceux-ci.

22. Composition cosmétique selon la revendication 21, dans laquelle la phase grasse liquide
15 est une phase grasse non siliconée.

23. Composition cosmétique selon la revendication 22, dans laquelle la phase grasse non siliconée comprend au moins 50% en poids d'au moins un
20 composé liquide organique non siliconé choisi parmi :
- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
25 - les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- leurs mélanges.

30 24. Composition cosmétique selon la revendication 23, dans laquelle le composé liquide non

ladite phase grasse liquide comprend au moins un composé liquide non aqueux choisi dans le groupe constitué par :

- 5 - les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de
10 Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- les mélanges de ceux-ci.

22. Composition cosmétique selon la revendication 21, dans laquelle la phase grasse liquide
15 est une phase grasse non siliconée.

23. Composition cosmétique selon la revendication 22, dans laquelle la phase grasse non siliconée comprend au moins 50% en poids d'au moins un
20 composé liquide organique non siliconé choisi parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- 25 - les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- leurs mélanges.

30 24. Composition cosmétique selon la revendication 23, dans laquelle le composé liquide non

siliconé ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2} est choisi parmi :

- 5 - les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange ;
 - les alcanes linéaires, ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- 10 - les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
 - les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de
- 15 carbone ;
 - les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

20 25. Composition cosmétique selon la revendication 23, dans laquelle les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} sont choisis dans le groupe formé par les monoalcools

25 liquides gras aliphatiques, saturés ou insaturés, ayant au moins 6 atomes de carbone.

 26. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans laquelle la

30 phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50% en poids de composés organiques liquides siliconés.

siliconé ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2} est choisi parmi :

- 5 - les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange ;
- les alcanes linéaires, ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- 10 - les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de
- 15 carbone ;
- les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

20 25. Composition cosmétique selon la revendication 23, dans laquelle les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} sont choisis dans le groupe formé par les monoalcools

25 liquides gras aliphatiques, saturés ou insaturés, ayant au moins 6 atomes de carbone.

30 26. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans laquelle la phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50% en poids de composés organiques liquides siliconés.

27. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 23 à 25, dans laquelle la
phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de
5 composés organiques liquides siliconés.

28. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 23 à 27, dans laquelle le
ou les macromonomères sont des macromonomères carbonés.

10

29. Composition cosmétique selon la
revendication 28, dans laquelle le macromonomère
carboné est choisi parmi :

- (i) les homopolymères et les copolymères
15 (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22,
présentant un groupe terminal polymérisable choisi
parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;

- (ii) les polyoléfines ayant un groupe
terminal à insaturation éthylénique, en particulier
20 ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

30. Composition cosmétique selon la
revendication 28, dans laquelle le macromonomère
carboné est choisi parmi :

25 - (i) les macromonomères de poly(acrylate
d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les
macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à
extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de
poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de
30 poly(acrylate de stéaryle) à extrémité
mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly

27. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, dans laquelle la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de
5 composés organiques liquides siliconés.

28. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, dans laquelle le ou les macromonomères sont des macromonomères carbonés.
10

29. Composition cosmétique selon la revendication 28, dans laquelle le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les homopolymères et les copolymères
15 (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;

- (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier
20 ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

30. Composition cosmétique selon la revendication 28, dans laquelle le macromonomère carboné est choisi parmi :

25 - (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de
30 poly(acrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly

(méthacrylate de stéaryle) à extrémité
mono(méth)acrylate ;

- (ii) les macromonomères de polyéthylène,
5 les macromonomères de polypropylène, les macromonomères
de copolymère polyéthylène/polypropylène, les
macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène,
les macromonomères de polyisobutylène, les
macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de
10 polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les
macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène,
ces macromonomères ayant un groupement terminal
(méth)acrylate.

15 31. Composition cosmétique selon la
revendication 29 ou 30, dans laquelle le macromonomère
carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate
d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les
20 macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à
extrémité mono(méth)acrylate ;

- (ii) le méthacrylate de
poly(éthylène/butylène).

25 32. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 31, dans laquelle la
dispersion est une dispersion obtenue par
polymérisation de l'acrylate de méthyle et du
macromonomère méthacrylate de
30 polyéthylène/polybutylène dans l'isododécane et

(méthacrylate de stéaryle) à extrémité
mono(méth)acrylate ;

- (ii) les macromonomères de polyéthylène,
5 les macromonomères de polypropylène, les macromonomères
de copolymère polyéthylène/polypropylène, les
macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène,
les macromonomères de polyisobutylène, les
macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de
10 polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les
macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène,
ces macromonomères ayant un groupement terminal
(méth)acrylate.

15 31. Composition cosmétique selon la
revendication 29 ou 30, dans laquelle le macromonomère
carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate
d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les
20 macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à
extrémité mono(méth)acrylate ;

- (ii) le méthacrylate de
poly(éthylène/butylène).

25 32. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 31, dans laquelle la
dispersion est une dispersion obtenue par
polymérisation de l'acrylate de méthyle et du
macromonomère méthacrylate de
30 polyéthylène/polybutylène dans l'isododécane et

l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

33. Composition cosmétique selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 31, dans laquelle la
dispersion est une dispersion obtenue par
polymérisation de l'acrylate de méthyle et du
macromonomère méthacrylate de
polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253)
10 dans l'isododécane et l'agent tenseur est une
dispersion par polymérisation dans l'isododécane
d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du
macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène
(notamment Kraton L-1253).

15

34. Composition cosmétique selon l'une
quelconque des revendications 1 à 31, comprenant :

- une dispersion obtenue par polymérisation
de l'acrylate de méthyle et du macromonomère
20 méthacrylate de polyéthylène/polybutylène (notamment
Kraton L-1253) dans l'isododécane ;

- en tant qu'agent tenseur, une dispersion
obtenue par polymérisation dans l'isododécane
d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du
25 macromonomère méthacrylate de
polyéthylène/polybutylène.

35. Composition cosmétique selon la
revendication 21, dans laquelle la phase grasse liquide
30 est une phase grasse liquide siliconée.

l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

33. Composition cosmétique selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 31, dans laquelle la
dispersion est une dispersion obtenue par
polymérisation de l'acrylate de méthyle et du
macromonomère méthacrylate de
polyéthylène/polybutylène (notamment Kraton L-1253)
10 dans l'isododécane et l'agent tenseur est une
dispersion par polymérisation dans l'isododécane
d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du
macromonomère méthacrylate de polyéthylène/polybutylène
(notamment Kraton L-1253).

15

34. Composition cosmétique selon la
revendication 21, dans laquelle la phase grasse liquide
est une phase grasse liquide siliconée.

20 35. Composition cosmétique selon la
revendication 34, dans laquelle la phase grasse liquide
siliconée comprend au moins 50 % en poids d'au moins un
composé liquide organique siliconé choisi parmi les
composés liquides organiques siliconés ayant un
25 paramètre de solubilité global selon l'espace de
solubilité de Hansen inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}.

36. Composition cosmétique selon la
revendication 34 ou 35, dans laquelle la phase grasse
30 liquide comprend une huile siliconée volatile.

36. Composition cosmétique selon la revendication 35, dans laquelle la phase grasse liquide siliconée comprend au moins 50 % en poids d'au moins un composé liquide organique siliconé choisi parmi les
5 composés liquides organiques siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}.

37. Composition cosmétique selon la revendication 35 ou 36, dans laquelle la phase grasse liquide comprend une huile siliconée volatile.
10

38. Composition cosmétique selon la revendication 37, dans laquelle l'huile siliconée volatile est choisie parmi
15 l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane,
20 le décaméthyltétrasiloxane, et leurs mélanges.

39. Composition cosmétique selon la revendication 35 ou 36, dans laquelle la phase grasse liquide comprend une huile siliconée non volatile.
25

40. Composition cosmétique selon la revendication 39, dans laquelle l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des
30 groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24

37. Composition cosmétique selon la revendication 36, dans laquelle l'huile siliconée volatile est choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le
5 décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, et leurs mélanges.

10 38. Composition cosmétique selon la revendication 34 ou 35, dans laquelle la phase grasse liquide comprend une huile siliconée non volatile.

39. Composition cosmétique selon la
15 revendication 38, dans laquelle l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24
20 atomes de carbone; les silicones phénylées ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les
25 polysiloxanes à groupements hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs
30 mélanges.

atomes de carbone; les silicones phénylées ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupements hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

41. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 35 à 40, dans laquelle la phase grasse liquide comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.

42. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 35 à 40, dans laquelle la phase grasse liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

43. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 35 à 42, dans laquelle le macromonomère est un macromonomère siliconé.

44. Composition cosmétique selon la revendication 43, dans laquelle le macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un macromonomère polydiméthylsiloxane.

40. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, dans laquelle la phase grasse liquide comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.

5

41. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 39, dans laquelle la phase grasse liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

10

42. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 41, dans laquelle le macromonomère est un macromonomère siliconé.

15

43. Composition cosmétique selon la revendication 42, dans laquelle le macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un macromonomère polydiméthylsiloxane.

20

44. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 34 à 43, dans laquelle le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide :

25

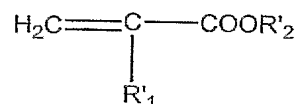
- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃, seuls ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates

30

d'alkyle de formule (VII) :

45. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 35 à 44, dans laquelle le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse
5 liquide :

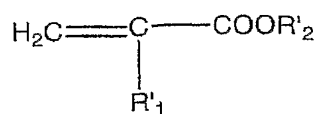
- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃, seuls ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide
10 acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle de formule (VII) :



(VII)

15 dans laquelle :

- R'₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R'₂ représente
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié
20 comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi
-OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R"
25 avec R' et R'', identiques ou différents, choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₃ ;
 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou



(VII)

dans laquelle :

- R'₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe
5 méthyle ;

- R'₂ représente

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié
comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe
comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes
10 d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants
choisis parmi

-OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R''
avec R' et R'', identiques ou différents, choisis parmi
les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₃ ;

15 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3
à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter
dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou
pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis
parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

20

et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ;

- et d'un macromonomère siliconé.

45. Composition cosmétique selon la
25 revendication 44, dans laquelle R'₂ désigne un groupe
choisi parmi les groupes méthoxyéthyle, éthoxyéthyle,
trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle,
diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle,
diméthylaminopropyle.

pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ;

5 - et d'un macromonomère siliconé.

46. Composition cosmétique selon la revendication 45, dans laquelle R'₂ désigne un groupe choisi parmi les groupes méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, 10 trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

47. Composition cosmétique selon la 15 revendication 45, dans laquelle le monomère acrylique principal est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'iso-propyle, et leurs mélanges.

20

48. Composition cosmétique selon la revendication 47, dans laquelle le monomère acrylique principal est choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

25

49. Composition cosmétique selon la revendication 45, dans laquelle le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate 30 d'éthoxyéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de

46. Composition cosmétique selon la revendication 44, dans laquelle le monomère acrylique principal est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'iso-propyle, et leurs mélanges.

47. Composition cosmétique selon la revendication 46, dans laquelle le monomère acrylique principal est choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

48. Composition cosmétique selon la revendication 44, dans laquelle le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels et leurs mélanges.

49. Composition cosmétique selon la revendication 48, dans laquelle le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

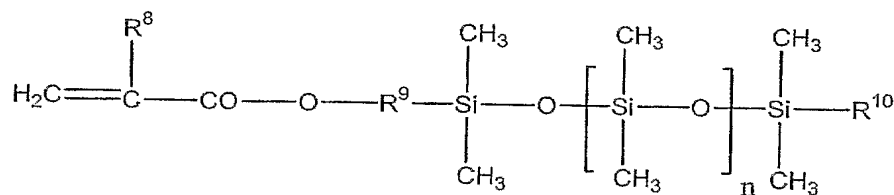
50. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 44 à 49, dans laquelle le macromonomère siliconé est choisi parmi les

diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels et leurs mélanges.

5 50. Composition cosmétique selon la revendication 49, dans laquelle le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

10 51. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 45 à 50, dans laquelle le macromonomère siliconé est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate.

15 52. Composition cosmétique selon la revendication 51, dans laquelle le macromonomère siliconé répond à la formule (VIII) suivante :



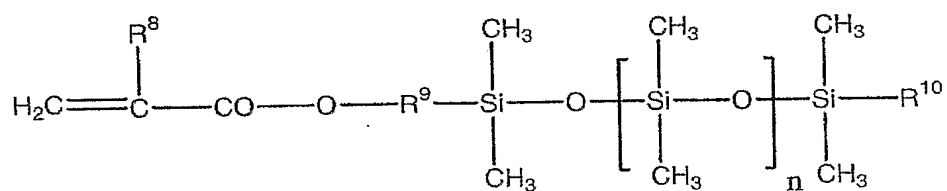
(VIII)

dans laquelle :

25 - R⁸ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate.

51. Composition cosmétique selon la revendication 50, dans laquelle le macromonomère siliconé répond à la formule (VIII) suivante :



(VIII)

10

dans laquelle :

- R^8 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R^9 représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et comprend éventuellement une ou deux liaisons éther $-\text{O}-$;
- R^{10} représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ;
- n représente un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

52. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 35 à 51, dans laquelle la dispersion est obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le

- R⁹ représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et comprend éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ;
- R¹⁰ représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ;
- n représente un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

53. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 36 à 52, dans laquelle la dispersion est obtenue par polymérisation de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane dans le cyclopentadiméthylsiloxane et l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

54. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 53, dans laquelle le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

55. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 54, dans laquelle les particules de polymère greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de 20 à 200 nm.

cyclopentadiméthylsiloxane et l'agent tenseur est une dispersion colloïdale de silice.

53. Composition cosmétique selon l'une
5 quelconque des revendications 1 à 52, dans laquelle le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

10 54. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 53, dans laquelle les particules de polymère greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de
15 20 à 200 nm.

55. Utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1
20 à 53 pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

56. Utilisation d'une dispersion de
25 particules solides d'un polymère éthylénique greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 53 dans une composition cosmétique comprenant en tant qu'agent tenseur une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en particulier de silice,
30 pour prévenir le blanchiment de la peau.

56. Utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 54 pour améliorer la rémanence de l'effet tenseur procuré par un agent tenseur tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

57. Utilisation d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique greffé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 54 dans une composition cosmétique comprenant en tant qu'agent tenseur une dispersion aqueuse de particules colloïdales inorganiques, en particulier de silice, pour prévenir le blanchiment de la peau.

15

58. Procédé cosmétique de traitement d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 55.

20

59. Procédé cosmétique selon la revendication 58, dans lequel la composition est appliquée sur le contour de l'œil.

25

60. Procédé selon la revendication 56 ou 59, dans lequel la composition est une composition de soin ou une composition de maquillage.

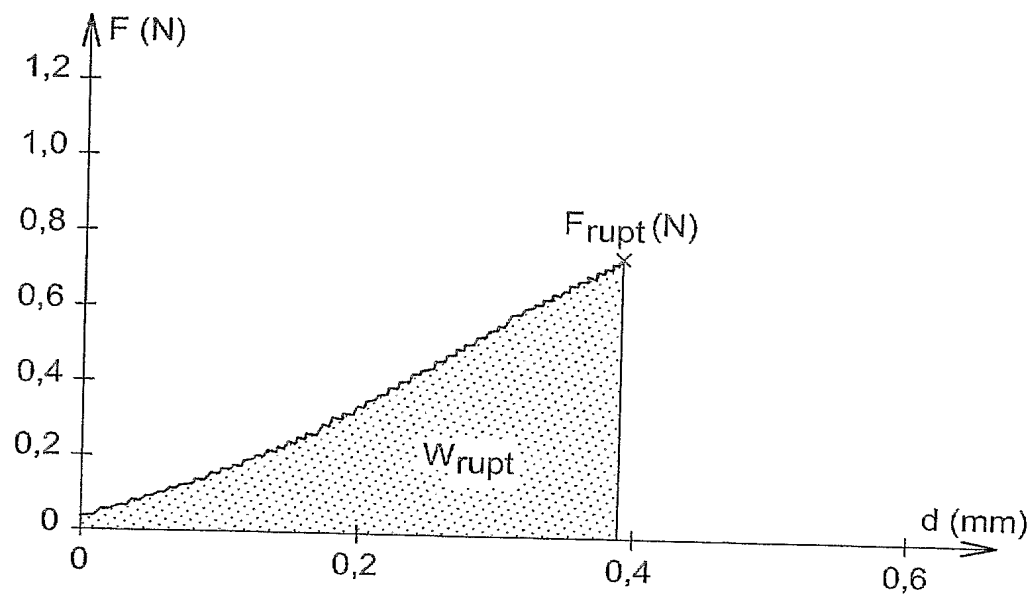
57. Procédé cosmétique de traitement d'une peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 54.

5

58. Procédé cosmétique selon la revendication 57, dans lequel la composition est appliquée sur le contour de l'œil.

10

59. Procédé selon la revendication 57 ou 58, dans lequel la composition est une composition de soin ou une composition de maquillage.



**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITE****Désignation de l'inventeur**

Vos références pour ce dossier	SP 23656 FG OA04133
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
	COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN AGENT TENSEUR ET UNE DISPERSION DE PARTICULES SOLIDES D'UN POLYMER ETHYLENIQUE GREFFE
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	CASSIN
Prénoms	Guillaume
Rue	31 ter, rue des Bouleaux
Code postal et ville	91140 VILLEBON SUR YVETTE
Société d'appartenance	
Inventeur 2	
Nom	VICIC
Prénoms	Marco
Rue	4, rue du Général Joubert
Code postal et ville	94360 BRY SUR MARNE
Société d'appartenance	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevalet, G. Poulin

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)

PCT/FR2005/050174

